

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-241590
(P2002-241590A)

(43)公開日 平成14年8月28日(2002.8.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	Z 4 F 0 7 2
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 J 0 0 4
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 6
C 0 8 L 71/10		C 0 8 L 71/10	4 J 0 4 0
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-43462(P2001-43462)

(22)出願日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(71)出願人 000000066

味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目15番1号

(72)発明者 高田 基之

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
素株式会社アミノサイエンス研究所内

(72)発明者 中村 茂雄

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
素株式会社アミノサイエンス研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ハロゲン系化合物及びリン系化合物を含有することなく硬化後に優れた難燃性を発揮し、しかも多層プリント配線板等の製造において硬化後にメッキにより導体層を形成させるために要求される粗化性を併せ持つ難燃性のエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 以下の成分(A)～(D)を必須成分とし、(A)1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂及び(B)フェノール系硬化剤の少なくともいずれか1つが縮合多環芳香族骨格を有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

(A)1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

(B)フェノール系硬化剤

(C)重量平均分子量が5000乃至100000であるフェノキシ樹脂

(D)無機充填剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A)～(D)を必須成分とし、(A)1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂及び(B)フェノール系硬化剤の少なくともいずれか1つが縮合多環芳香族骨格を有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

(A)1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

(B)フェノール系硬化剤

(C)重量平均分子量が5000乃至100000であるフェノキシ樹脂

(D)無機充填剤

【請求項2】 (A)1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が縮合多環芳香族骨格を有するものであり、(B)フェノール系硬化剤がトリアジン変性フェノール系硬化剤である請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 (C)重量平均分子量が5000乃至100000であるフェノキシ樹脂がビスフェノールS骨格を有するものである請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 (D)無機充填剤が、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、無定形シリカ、タルク、クレー、雲母粉、水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 (A)1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と(B)フェノール系硬化剤の合計量100重量部に対し、(C)重量平均分子量が5000乃至100000であるフェノキシ樹脂を5乃至50重量部、(D)無機充填剤を5乃至200重量部配合してなる請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1乃至5記載のエポキシ樹脂組成物が、支持ベースフィルム上に層形成されたことを特徴とする接着フィルム。

【請求項7】 請求項1乃至5記載のエポキシ樹脂組成物が、繊維からなるシート状補強基材中に含浸されたことを特徴とするプリプレグ。

【請求項8】 請求項1乃至5記載のエポキシ樹脂組成物が硬化されてなる絶縁層を有することを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項9】 請求項1乃至5記載のエポキシ樹脂組成物が内層回路基板上に硬化され、該硬化した樹脂組成物層上に導体層が形成されたことを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項10】 請求項1乃至5記載のエポキシ樹脂組成物を内層回路基板上に加熱硬化した後、酸化剤により硬化したエポキシ樹脂組成物層の表面を粗化し、更に導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項11】 請求項6記載の接着フィルムを内層回路基板上に、加圧・加熱条件下でラミネートし、必要により支持ベースフィルムを剥離し、支持ベースフィルム上に形成されていたエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた後、支持ベースフィルムが存在する場合はそれを剥離し、酸化剤により硬化したエポキシ樹脂組成物層の表面を粗化し、導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項12】 請求項11記載の製造方法に従って得られた多層プリント配線板。

【請求項13】 請求項7記載のプリプレグを内層回路基板上に、加圧・加熱条件下で硬化させることにより積層した後、酸化剤により硬化したプリプレグ層の表面を粗化し、導体層をメッキにより形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項14】 請求項13記載の製造方法に従って得られた多層プリント配線板。

【請求項15】 請求項1乃至5記載のエポキシ樹脂組成物を、両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面又はアンクラッド板の少なくとも片方の面に塗工し、加熱硬化して得られた積層板。

【請求項16】 請求項6記載の接着フィルムを、両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面又はアンクラッド板の少なくとも片方の面に、加圧及び加熱条件下でラミネートし、必要により支持ベースフィルムを剥離し、加熱硬化後、支持ベースフィルムが存在する場合はそれを剥離して得られた積層板。

【請求項17】 請求項7記載のプリプレグを、両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面又はアンクラッド板の少なくとも片方の面に、加圧・加熱条件下で積層して得られた積層板。

【請求項18】 請求項7記載のプリプレグを複数枚重ね、加圧・加熱条件下で積層して得られた積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン系化合物びリン系化合物を含有しなくとも難燃性を発揮するエポキシ樹脂組成物に関し、更には該組成物を用いた接着フィルム、プリプレグ、多層プリント配線板、積層板及びこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、多層プリント配線板の製造方法として、回路形成された内層回路基板の導体層上に有機絶縁層を交互に積み上げていくビルドアップ方式の製造技術が注目されている。特開平7-304931、7-304933には、回路形成された内層回路基板上にエポキシ樹脂組成物を塗布、加熱硬化後、粗化剤により表面に凸凹の粗化面を形成し、導体層をメッキにより形成する多層プリント配線板の製造法が開示されている。また、特開平8-64960には、下塗り接着剤を塗布、仮乾

燥後フィルム状アディティブ接着剤を貼り合わせて加熱硬化させ、アルカリ性酸化剤で粗化、導体層をメッキにより形成し多層プリント配線板を製造する方法が知られている。

【0003】これらの用途に用いられる樹脂組成物は通常、火災に対する安全性の観点から難燃性が必要とされる。そして従来は、臭素化エポキシ樹脂等のハロゲン含有化合物を用いて樹脂組成物を難燃化させることが一般的であった。しかしこのような有機ハロゲン化合物は高度な難燃性を有するものの、ダイオキシン等の環境面における安全性の観点からこのような化合物の使用が制限される傾向にある。

【0004】そこで近年、樹脂組成物においてもハロゲンを含むことなく樹脂組成物に難燃性を付与する試みがなされており、代表的な例として赤リンやリン酸エステル等のリン系難燃剤を添加する方法が検討されている（例えば特開2000-216549等）。しかしこのような、リン系難燃剤は耐熱性、耐湿性などの樹脂の基本的な物性を損なうことがあり、またより安全性の高い樹脂組成物が求められてもいる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ハロゲン系化合物及びリン系化合物を含有することなく硬化後に優れた難燃性を発揮し、しかも多層プリント配線板等の製造において硬化後にメッキにより導体層を形成させるために要求される粗化性を併せ持つ難燃性のエポキシ樹脂組成物を提供することにある。また更には、該エポキシ樹脂組成物を用いた接着フィルム、プリプレグ、積層板及び多層プリント配線板を提供することにある。

【0006】

【問題を解決するための手段】本発明者らは前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、ハロゲン系化合物及びリン系化合物のいずれも含有しない特定のエポキシ樹脂組成物が高い難燃性と粗化性を発揮することを見だし、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は以下の内容を含むものである。

【0007】下記成分(A)～(D)を必須成分とし、
(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂及び
(B) フェノール系硬化剤の少なくともいずれか1つが縮合多環芳香族骨格を有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

(B) フェノール系硬化剤

(C) 重量平均分子量が5000乃至100000であるフェノキシ樹脂

(D) 無機充填剤

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における成分(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、及び

成分(B) フェノール系硬化剤において、成分(A)及び成分(B)の少なくともいずれか1つが縮合多環芳香族骨格を有することが必要である。ここで、縮合多環芳香族骨格を有するとは、分子内にナフタレン、アントラセン、フルオレン等の複数の芳香環が縮合した縮合多環構造を1分子内に単数又は複数有していることを意味する。

【0009】本発明における成分(A)である1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のエポキシ化物、トリグリシジルイソシアヌレート、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂を挙げることができる。これらのエポキシ樹脂は各々単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。また、反応性希釈剤としての単官能エポキシ樹脂を含有していてもよい。

【0010】成分(A)である1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が縮合多環芳香族骨格を有する場合、すなわち成分(A)が縮合多環芳香族骨格を有する1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂である場合の例としては、縮合多環芳香族・フェノール・ホルムアルデヒドから成る変性フェノール樹脂のエポキシ樹脂等が挙げられ、具体的な例としてはエピコートYL6850（ジャパンエポキシレジン（株）製）が挙げられる。

【0011】本発明における成分(B)であるフェノール系硬化剤としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、アルキルフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ザイロック(Xylok)型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ポリビニルフェノール類等のフェノール系硬化剤を挙げることができる。これらのフェノール系硬化剤は各々単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0012】成分(B)であるフェノール系硬化剤が縮合多環芳香族骨格を有する場合、すなわち成分(B)が縮合多環芳香族骨格を有するフェノール系硬化剤である場合の例としては、縮合多環芳香族・フェノール・ホルムアルデヒドから成る変性フェノール系硬化剤等が挙げられ、具体的には、大日本インキ化学工業（株）製エピクロンEXB9724が挙げられる。

【0013】成分(B)として窒素原子を含有するフェノール系硬化剤を使用すれば本発明の難燃性樹脂組成物の難燃性及び接着性が向上する。窒素原子を有するフェノール系硬化剤としては、例えばトリアジン構造含有ノ

10

20

30

40

50

ボラック樹脂（例えば、フェノライト7050シリーズ：大日本インキ化学工業（株）製）、メラミン変性フェノールノボラック樹脂（例えば、ジャパンエポキシレジン（株）製：YLH828）などがある。

【0014】フェノール系硬化剤の配合量については、成分（A）の1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の1エポキシ当量に対し0.5～1.3フェノール性水酸基当量に相当するフェノール系硬化剤を配合することが望ましい。この範囲を外れると得られるエポキシ樹脂組成物において、耐熱性の点で性能が十分でない場合がある。

【0015】成分（A）と成分（B）のより好ましい組み合わせの例としては、成分（A）として縮合多環芳香族骨格を有する1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を用い、成分（B）として窒素原子を含有するフェノール系硬化剤を用いる場合を挙げることができる。

【0016】次に、本発明における成分（C）である重量平均分子量が5000乃至100000であるフェノキシ樹脂について説明する。重量平均分子量が5000乃至100000であるフェノキシ樹脂としては、例えばフェノトートYP50（東都化成（株）製）、E-1256（ジャパンエポキシレジン（株）製）などが挙げられる。

【0017】成分（C）としては、特にビスフェノールS骨格を有する重量平均分子量が5000乃至100000であるフェノキシ樹脂が好ましい。このようなフェノキシ樹脂の具体例としては、YL6747H30（ジャパンエポキシレジン（株）製）〔ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート828）とビスフェノールSからなるフェノキシ樹脂のシクロヘキサノンワニス：不揮発分30重量%、重量平均分子量47000〕を挙げることができる。

【0018】フェノキシ樹脂がスルホン基を有することによりエポキシ樹脂との相溶性が悪くなるため、エポキシ樹脂組成物を溶媒に溶解した樹脂ワニス中では相溶であるが、加熱硬化後エポキシ樹脂硬化物中で相分離し海島構造が形成される。そのため、ゴム成分等の粗化成分を添加することなくとも良好な粗化面を容易に得ることが可能である。またフェノキシ樹脂そのもののガラス転移点が高く、また難燃性にも優れるため、本発明の難燃性樹脂組成物における耐熱性及び難燃性の性能をより優れたものとすることができるという利点もある。

【0019】なお、フェノキシ樹脂の重量平均分子量が5000未満であると、本発明の難燃性樹脂組成物における粗化性の性能が十分でなく、100000を超えると有機溶剤への溶解性が著しく低下し、実際上の使用が困難となる。

【0020】また成分（C）の該フェノキシ樹脂の配合量については、フェノキシ樹脂の種類によっても異なる

が、成分（A）の該エポキシ樹脂と成分（B）の該フェノール系硬化剤との合計量100重量部に対し、好ましくは5～50重量部の範囲である。5重量%未満であると十分な粗化性が得られないことがあり、50重量%を超えると樹脂ワニス自体が相分離を起こしたり、硬化物の海島構造が逆転するなどの問題を生じることがある。

【0021】本発明における成分（D）の無機充填剤としては、例えば硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、無定形シリカ、タルク、クレー、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等を挙げることができる。これらの無機充填剤は各々単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0022】無機充填剤を添加することによりエポキシ樹脂組成物を用いてフィルム又はプリプレグを製造した際の該フィルム又はプリプレグの強度を補強することができ、また該エポキシ樹脂組成物が硬化された際の硬化物の強度を補強することもできる。更に無機充填剤は難燃性及び粗化性の性能を補助する役割も果たす。

【0023】無機充填剤の配合量は、成分（A）の該エポキシ樹脂と成分（B）の該フェノール系硬化剤の合計量100重量部に対し5～200重量部の範囲が好ましい。無機充填剤の配合量が多すぎると硬化後の機械的強度が低下し、少なすぎると無機充填剤の添加による効果が十分でない場合が生じる。

【0024】更に本発明のエポキシ樹脂組成物には上記必須成分の他に、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて他の熱硬化性樹脂や添加剤を用いることができる。熱硬化性樹脂としては、例えばブロックイソシアネート樹脂、キシレン樹脂、ラジカル発生剤と重合性樹脂などが挙げられる。添加剤としては、例えばシリコンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダー等の有機充填剤、アスベスト、オルペン、ベントン等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系の消泡剤又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤等を挙げることができる。

【0025】次に本発明の接着フィルムについて説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物を有機溶剤に溶解して樹脂ワニスとした後、これを支持体であるベースフィルム（支持ベースフィルム）上に塗布し、熱風吹き付け等により溶剤を乾燥させて、接着フィルムを製造することができる。好ましくは10～200 μ m厚の支持ベースフィルムに、エポキシ樹脂組成物層の厚みをラミネートする内層回路基板の導体厚以上で、好ましくは10～150 μ mの範囲で層形成させる。エポキシ樹脂組成物層の支持ベースフィルムが密着していない面には1～40 μ m厚の支持フィルムに準じた保護フィルムをさらに積層し、ロール状に巻きとって貯蔵することもできる。

【0026】支持ベースフィルムとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。

【0027】なお、支持ベースフィルムにはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。これらの有機溶剤は各々単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】更に本発明のプリプレグについて説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物を、繊維からなるシート状補強基材にホットメルト法又はソルベント法により含浸させ、加熱により半硬化させることによりプリプレグを製造することができる。すなわち、エポキシ樹脂組成物が繊維からなるシート状補強基材に含浸した状態となるプリプレグとすることができる。

【0029】繊維からなるシート状補強基材としては、例えばガラスクロスやアラミド繊維等、プリプレグ用繊維として常用されているものを用いることができる。

【0030】ホットメルト法は、樹脂を有機溶剤に溶解することなく、樹脂を樹脂と剥離性の良い塗工紙に一旦コーティングし、それをシート状補強基材にラミネートしたり、ダイコーターにより直接塗工するなどして、プリプレグを製造する方法である。またソルベント法は、接着フィルムと同様、樹脂を有機溶剤に溶解した樹脂ワニスにシート状補強基材を浸漬し、樹脂ワニスをシート状補強基材に含浸させ、その後乾燥させる方法である。

【0031】次に本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた本発明の多層プリント配線板の製造法について説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物をパターン加工された内層回路基板に塗工し、有機溶剤を含有している場合には乾燥した後、加熱硬化させる。なお、内層回路基板に用いられる基板としては、ガラスエポキシ基板、金属基板、ポリエステル基板、ポリイミド基板、BTレジン基板、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等を使用することができる。

【0032】なお本発明において内層回路基板とは上記のような基板の片面又は両面にパターン加工された導体層(回路)が形成されたものをいう。また導体層と絶縁層が交互に層形成してなる多層プリント配線板において、該多層プリント配線板の片面又は両面がパターン加

工された導体層(回路)となっているものも本発明にいう内層回路基板に含まれる。言い換えれば、本発明の多層プリント配線板というときは、本発明のエポキシ樹脂組成物を使用して製造された内層回路基板も含まれる。なお導体回路層表面は黒化処理等により予め粗化処理が施されていてもよい。

【0033】上述した乾燥条件は70～130℃で5～40分であるのが好ましい。加熱硬化の条件は130～180℃で15～90分の範囲であるのが好ましい。

【0034】スルーホールを有する内層回路基板を用いた場合には、加熱硬化後、必要に応じてドリル、レーザー又はプラズマ等により穴開けを行い再度スルーホールを形成させることができる。また、同様に、加熱硬化後、必要に応じてドリル、レーザー又はプラズマ等により穴開けを行いビアホールを形成させることもできる。

【0035】次いで、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素/硫酸、硝酸等の酸化剤で硬化したエポキシ樹脂組成物層(絶縁層)の表面を粗化処理し、凸凹のアンカーを形成する。

【0036】更に、メッキにより導体層を形成させることができる。メッキは通常は無電解メッキと電解メッキを組み合わせた方法を用いることができる。また導体層とは逆パターンのメッキレジストを形成し、無電解メッキのみで導体層を形成することもできる。メッキの方法として具体的には例えば当業者に公知のサブトラクティブ法、セミアディティブ法などを用いることができる。

【0037】導体層が形成された後、150～180℃で20～60分間アニール処理することにより、残留している未反応のエポキシ樹脂を硬化させ、導体層のピール強度をさらに向上させることもできる。

【0038】次に本発明の接着フィルムを用いて本発明の多層プリント配線板を製造する方法について説明する。本発明の接着フィルムをパターン加工された内層回路基板にラミネートする。ラミネートにおいて、接着フィルムが保護フィルムを有している場合には該保護フィルムを除去した後、接着フィルムを加圧及び加熱しながら内層回路基板に圧着する。

【0039】ラミネートの条件は、接着フィルム及び内層回路基板を必要によりプレヒートし、圧着温度を好ましくは70～130℃、圧着圧力を好ましくは1～11 kgf/cm²とし、減圧下で積層するのが好ましい。また、ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。ラミネート後、室温付近に冷却してから支持ベースフィルムを剥離し、内層回路基板上に本発明のエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させる。

【0040】また、離型処理の施された支持フィルムを使用した場合には、加熱硬化させた後に支持フィルムを剥離してもよい。その後、前に記載した方法と同様、酸化剤により硬化したエポキシ樹脂組成物表面を粗化した後、導体層をメッキにより形成して多層プリント配線板

を製造することができる。

【0041】次に本発明のプリプレグを用いて本発明の多層プリント配線板を製造する方法について説明する。パターン加工された内層回路基板に本発明のプリプレグを1枚あるいは必要により数枚重ね、離型フィルムを介して金属プレートを挟み加圧・加熱条件下で積層プレスする。圧力は好ましくは5〜40kgf/cm²、温度は好ましくは120〜180℃で20〜100分の範囲で成型するのが好ましい。また前記のラミネートによる方法によっても製造可能である。その後、前に記載した方法と同様、酸化剤により硬化したプリプレグ表面を粗化した後、導体層をメッキにより形成して多層プリント配線板を製造することができる。

【0042】次に本発明のエポキシ樹脂を用いて本発明の積層板を製造する方法について説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物を両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面又はアンクラッド板の少なくとも片方の面に塗工し、加熱硬化させることにより積層板を得ることができる。上記のアンクラッド板は、両面銅張積層板製造時に、銅箔の代わりに離型フィルム等を使用する事により得られる。このようにして得られた積層板は、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素/硫酸、硝酸等の酸化剤で粗化处理を行うことにより、積層板表面に凸凹のアンカーが形成され、上記と同様にメッキにより積層板表面に直接導体層を形成することができる。

【0043】また、本発明の接着フィルムを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面又はアンクラッド板の少なくとも片方の面にラミネートし、加熱硬化させることにより積層板を得ることもできる。ラミネートの方法は前記記載の方法に準じて行うことができる。このようにして得られた積層板は、前記と同様に、粗化处理後メッキにより積層板表面に直接導体層を形成することができる。

【0044】更に本発明のプリプレグを両面銅張積層板の銅箔をエッチアウトした面又はアンクラッド板の少なくとも片方の面に塗工し、離型フィルムを介して金属プレートを挟み、加圧・加熱条件下で積層プレスすることにより積層板を得ることもできる。このようにして得られた積層板は、前記と同様に、粗化处理後メッキにより積層板表面に直接導体層を形成することができる。

【0045】また本発明のプリプレグを必要に応じて複数枚(2枚以上)重ね、離型フィルムを介して金属プレートを挟み、加圧・加熱条件下で積層プレスすることにより積層板を得ることもできる。このようにして得られた積層板は、同様に粗化处理後メッキにより積層板表面に直接導体層を形成することができる。

【0046】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0047】<実施例1>ビスフェノールA型エポキシ

樹脂(エポキシ当量185、ジャパンエポキシレジン(株)製 エピコート828)20重量部、成分(A)として縮合多環芳香族系エポキシ樹脂(エポキシ当量230、ジャパンエポキシレジン(株)製エピコートYL6850)45重量部をメチルエチルケトン(以下、MEKと記す。)に攪拌しながら加熱溶解させ室温まで冷却した後、そこへ成分(B)としてフェノールノボラック樹脂のMEKワニス(大日本インキ化学工業(株)製 フェノライトTD-2090-60M、不揮発分のフェノール性水酸基当量105)45重量部、成分(C)としてフェノキシ樹脂ワニス(東都化成(株)製 YP50-EK35)30重量部と成分(D)として水酸化アルミニウム15重量部を添加しエポキシ樹脂組成物を作製した。そのワニス状のエポキシ樹脂組成物を厚さ38μmのPETフィルム上に、乾燥後の厚みが60μmとなるようにダイコーターにて塗布し、80〜120℃で10分乾燥させ、接着フィルムを得た。

【0048】<実施例2>ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量185、ジャパンエポキシレジン(株)製 エピコート828)20重量部、成分(A)としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のMEKワニス(エポキシ当量219、大日本インキ化学工業(株)製 エピクロンN-690-75M)45重量部、成分(B)として縮合多環芳香族系フェノール樹脂のMEKワニス(大日本インキ化学工業(株)製 EXB9724、不揮発分70%、不揮発分のフェノール性水酸基当量129)45重量部、成分(C)としてフェノキシ樹脂ワニス(東都化成(株)製 YP50-EK35)40重量部、成分(D)として微粉砕シリカ15重量部を添加しエポキシ樹脂組成物を作製した。そのワニス状のエポキシ樹脂組成物を厚さ38μmのPETフィルム上に、乾燥後の厚みが60μmとなるようにダイコーターにて塗布し、80〜120℃で10分乾燥させ、接着フィルムを得た。

【0049】<実施例3>成分(A)として縮合多環芳香族系エポキシ樹脂(エポキシ当量230、ジャパンエポキシレジン(株)製 エピコートYL6850)70重量部をMEKに攪拌しながら加熱溶解させ室温まで冷却した後、そこへ成分(B)としてトリアジン構造含有フェノールノボラック樹脂のMEKワニス(大日本インキ化学工業(株)製 フェノライトLA-7052、不揮発分60%、不揮発分のフェノール性水酸基当量120)50重量部、成分(C)としてエピコート828とビスフェノールSからなるフェノキシ樹脂のシクロヘキサノンワニス(ジャパンエポキシレジン(株)製 YL6747H30、不揮発分30重量%、重量平均分子量47000)50重量部、成分(D)として水酸化アルミニウム20重量部を添加しエポキシ樹脂組成物を調製した。そのワニス状のエポキシ樹脂組成物をガラスクロスに含浸し、150℃で乾燥させ、樹脂含量45重量%

程度で厚みが0.1mmのプリプレグを得た。

【0050】＜比較例1＞ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量185、ジャパンエポキシレジン（株）製 エピコート828）20重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のMEKワニス（エポキシ当量219、大日本インキ化学工業（株）製エピクロンN-690-75M）45重量部、フェノールノボラック樹脂のMEKワニス（大日本インキ化学工業（株）製フェノライトTD-2090-60M、フェノール性水酸基当量105）45重量部、そこへ水酸化アルミニウム15重量部を添加しエポキシ樹脂組成物を調製した。そのワニス状のエポキシ樹脂組成物を厚さ38μmのPETフィルム上に、乾燥後の厚みが60μmとなるようにダイコーターにて塗布し、80～120℃で10分乾燥させ、接着フィルムを得た。

【0051】＜比較例2＞ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量185、ジャパンエポキシレジン（株）製エピコート828）20重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のMEKワニス（エポキシ当量219、大日本インキ化学工業（株）製 エピクロンN-690-75M）45重量部、フェノールノボラック樹脂のMEKワニス（大日本インキ化学工業（株）製フェノライトTD-2090-60M、フェノール性水酸基当量105）45重量部、そこへフェノキシ樹脂ワニス（東都化成（株）製YP50-EK35）30重量部と、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（三光化学（株）製リン系難燃剤 HCA）15重量部を添加しエポキシ樹脂組成物を調製した。そのワニス状のエポキシ樹脂組成物を厚さ38μmのPETフィルム上に、乾燥後の厚みが60μmとなるようにダイコーターにて塗布し、80～120℃で10分乾燥させ、接着フィルムを得た。

【0052】＜実施例4＞銅箔35μm、板厚0.2mmのノンハロゲン両面銅張積層板から内層回路基板を作製し、実施例1で得られた接着フィルムを真空ラミネーターにより、温度110℃、圧力1kgf/cm²、気圧5mmHg以下の条件で両面にラミネートした後、PETフィルムを剥離し、170℃で30分加熱硬化させた。その後、レーザーにより穴開けを行いスルーホール及びビアホールを形成させ、次いで過マンガン酸塩のアルカリ性酸化剤で硬化したエポキシ樹脂組成物表面を粗化処理し、無電解及び電解メッキしサブトラクティブ法に従って4層プリント配線板を得た。その後、さらに150℃で30分アニール処理を行った。

※

*【0053】＜実施例5＞実施例2で得られた接着フィルムを用いて実施例4と同様にして4層プリント配線板を得た。

【0054】＜実施例6＞実施例3で得られたプリプレグを2枚重ねて、離型フィルムを介して金属プレートで挟み、120℃、10kgf/cm²で15分間積層プレスした後、更に170℃、40kgf/cm²で60分間積層プレスすることにより、板厚0.2mmの積層板を得た。次いで過マンガン酸塩のアルカリ性酸化剤で表面を粗化処理し、全面に無電解及び電解メッキにより導体層を形成した。

【0055】＜比較例3＞比較例1で得られた接着フィルムを用いて実施例4と同様にして4層プリント配線板を得た。

【0056】＜比較例4＞比較例2で得られた接着フィルムを用いて実施例4と同様にして4層プリント配線板を得た。

【0057】＜難燃性及び粗化性の評価＞難燃性は下記の燃焼性試験により評価した。

〔UL94規格に基づく燃焼性試験〕実施例1、2及び比較例1、2で記したエポキシ樹脂組成物を用いて得られた接着フィルムを真空ラミネーターにより、ノンハロゲンコア基材（松下電工（株）製 R-1566 板厚0.2mm）両面に各々ラミネートした後、170℃で90分加熱硬化させて板状の硬化物を得た。これらの硬化物及び実施例6で得られた積層板から、長さ125mm、幅12.5mmのテストピースを各々切り取り、アンダーライターズ ラボラトリーズ社（Underwriters Laboratories Inc.）のテスト フォー フレマビリティー オブ プラスチック マテリアルズ-UL 94（Test for Flammability of Plastic Materials-UL 94）に従って各テストピースに対する燃焼挙動のテストを実施した。

【0058】粗化性はメッキされた導体層のピール強度及び吸湿後のはんだ浴中での耐熱性によって評価した。

〔ピール強度測定〕日本工業規格（JIS）C6481に準じて評価した。導体メッキ厚は約30μmとした。

〔吸湿はんだ耐熱性〕120℃、100%湿度で1時間処理した後260℃のはんだ浴中に60秒浸漬して評価を行った。評価はその試験基板の外観を以下の基準で目視判定により行った。

○：異常なし、X：ふくれ、はがれ又はミーズリング発生。

※【0059】上記各評価の結果を下記表1に示す。表1

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例3	比較例4
ピール強度(kgf/cm)	0.8	0.9	1.1	0.3	0.8
吸湿はんだ耐熱性	○	○	○	○	X
UL燃焼試験	V1	V1	V0	燃焼	V1

【0060】表1より、本発明のエポキシ樹脂組成物により製造された多層プリント配線板（実施例4～6）は※50

※難燃性に優れることが分かる。また粗化により密着性により優れた銅メッキが形成される結果、耐熱性及びピール強

1 3

度も優れた多層プリント配線板が得られていることが分かる。一方、比較例 1 の樹脂組成物により製造された多層プリント配線板（比較例 3）では難燃性が得られていない上に、銅メッキのピール強度が低く、十分な粗化が達成されていないことが分かる。また、比較例 2 のようにリン系難燃剤を添加した樹脂組成物により製造された多層プリント配線板（比較例 4）では難燃性は得られたものの、吸湿はんだ耐熱性において導体が剥がれる等の異常が見られ、十分な粗化が達成されていないことが分かる。

【 0 0 6 1 】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、従来使用されてきたハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤等のハロ

1 4

ゲン系化合物及びリン系化合物を含有することなく硬化後に優れた難燃性を発揮し、しかも硬化後の酸化剤による粗化性を併せ持つためメッキにより形成された導体層のピール強度及び耐熱性にも優れ、積層板及び多層プリント配線板、特にハロゲンを含有しないハロゲンフリーの積層板及び多層プリント配線板の製造に使用するのに優れたエポキシ樹脂組成物となる。また本発明のエポキシ樹脂組成物は接着フィルム、プリプレグとすることができ、これら接着フィルム及びプリプレグも同様に、積層板及び多層プリント配線板、特にハロゲンを含有しないハロゲンフリーの積層板及び多層プリント配線板の製造に使用するのに優れたエポキシ樹脂組成物となる。

10

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ¹ (参考)
C 0 9 J 7/00		C 0 9 J 7/00	5 E 3 4 6
163/00	Z A B	163/00	Z A B
171/10		171/10	
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	E
			G
			T

F ターム(参考) 4F072 AA02 AA07 AB06 AB09 AB28
AD13 AD23 AD28 AD42 AE00
AF03 AF04 AF06 AG03 AH02
AH04 AH31 AJ04 AL13
4J002 BC12X CC03X CD00W CD02W
CD05W CD06W CD14W CE00X
CH08Y DE076 DE146 DE186
DG046 DJ016 DJ036 DJ046
DJ056 FD016 GF00 GJ01
GQ01
4J004 AA13 AB05 CA06 CB01 CB03
CC02 FA05
4J036 AA01 AD07 AD08 AD21 AE07
AF06 AF08 AF36 AJ08 AJ18
FA03 FA04 FA05 FA11 FB08
FB12 JA06 JA08 JA11
4J040 EB062 EB082 EB102 EB132
EB162 EC061 EC071 EC111
EC131 EE061 EE062 GA11
GA25 HA136 HA156 HA256
HA306 HA356 JA01 JB02
KA16 KA36 KA42 LA01 LA08
MB03 NA12 NA20 PA30
5E346 AA12 AA43 CC04 CC05 CC09
CC32 DD02 DD03 DD23 DD25
EE02 EE09 EE33 FF13 GG17
GG22 GG27 GG28 HH18 HH40